

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 F-1006	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/09181	国際出願日 (日.月.年) 18.07.2003	優先日 (日.月.年) 22.07.2002
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C08F 4/70, C08F 36/06		
出願人 (氏名又は名称) JSR株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 20 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎II ☐ 優先権III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成IV ☐ 発明の単一性の欠如V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明VI ☐ ある種の引用文献VII ☐ 国際出願の不備VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 08.12.2003	国際予備審査報告を作成した日 23.08.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中川 淳子 電話番号 03-3581-1101 内線 3455	4 J 2940

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- ☒ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 1-18 ページ、 12.04.2004 付の書簡と共に提出されたもの
- ☒ 請求の範囲 第 1-9 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)という翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)という国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3という翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☒ 明細書 第 19-24 ページ
☒ 請求の範囲 第 10-18 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-9 有
請求の範囲 無

進歩性 (IS)

請求の範囲 1-9 有
請求の範囲 無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲 1-9 有
請求の範囲 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲 1-9

請求の範囲 1-9 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献のいずれにも、記載も示唆もされておらず、新規性および進歩性を有する。

明 細 書

結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法

5 技術分野

本発明は、結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法に関し、さらに詳細には、得られる重合体のビニル結合含量が高く、分子量の調節ができ、特定の触媒系を用いた、高い結晶化度を有する 1, 2-ポリブタジエンの製造方法に関する。

10 背景技術

従来、結晶性を有する 1, 2-ポリブタジエンは、コバルト塩のホスフィン錯体とトリアルキルアルミニウムと水からなる触媒(特許文献 1:特公昭 44-32425 公報、特許文献 2:特開平 1-249788 公報)、コバルト塩のホスフィン錯体とメチルアルミノキサンからなる触媒(特許文献 3:特開平 8-59733 公報)、または、コバルト塩スラリーとホスフィン溶液とメチルアルミノキサンからなる触媒[非特許文献 1: Dilip C. D. Nath, Takeshi Shiono and Tomiki Ikeda, Journal of Polymer Science, Vol40, 3086-3092(2002)]により得られている。

これらに記述される触媒系では、34%以上の結晶化度を有する 1, 2-ポリブタジエン系重合体を製造するにおいては、芳香族基を 3 つ有するホスフィン化合物が実質必要であることは類推できるものの、それらのホスフィン化合物を使用する際は、重合温度を低くしなければならず、析出を防止するための溶媒使用量の増大、および、発熱反応である 1, 2-ポリブタジエン系重合体の製造には、重合反応器に、より高い冷却能

力が必要とされる等、エネルギーの損失が大きくなる問題がある。

なお、上記特許文献1（特公昭44-32425公報）において、脂肪族基が1つ、
および、芳香族基が2つのホスフィン化合物として、ジフェニルエチルホスフィンの使
用例が記載されているものの、当該ホスフィン化合物使用時には、無定形（すなわち
5 結晶化度0%）の重合体が得られると記述されており、当該公報において、具体的に例
示されているようなホスフィンの範疇、すなわち、脂肪族基を1つ、および芳香族基を
2つ有するホスフィン化合物では、34%以上の結晶化度を有する1, 2-ポリブタジ
エン系重合体の製造を類推することは困難である。

また、これらに記述される触媒系では、コバルト塩のホスフィン錯体を使用するとき
10 はホスフィン錯体の有機溶媒に対する溶解度が低いため触媒成分の調製設備が大きくな
り、過大な投資が必要になる。また、塩化コバルトスラリーを用いると、触媒の効率が
低くポリマーを得るには多くの触媒を使用する必要があり、残留触媒によるポリマーの
着色などが問題となる。

本発明は、特定のホスフィン化合物を含む触媒系を用いた、得られる重合体のビニル
15 結合含量が高く、分子量の調節ができ、高い結晶化度を有する1, 2-ポリブタジエン
の製造方法に関する。

発明の開示

本発明は、(A) コバルト塩、(B1) 炭素数3以上の分岐を有する脂肪族基または炭
20 素数5以上の脂環族基を1つと芳香族基を2つ有するホスフィン化合物、および(C)
有機アルミニウム化合物、を含有する触媒系を使用して、1, 3-ブタジエンを炭化水
素溶媒中で重合することを特徴とする結晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法（以下

「製造方法1」ともいう)に関する。

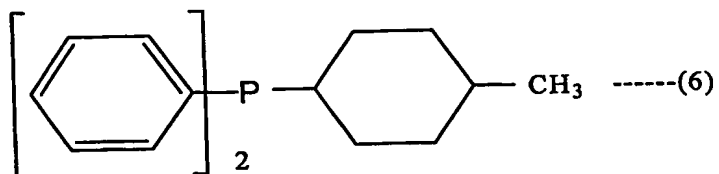
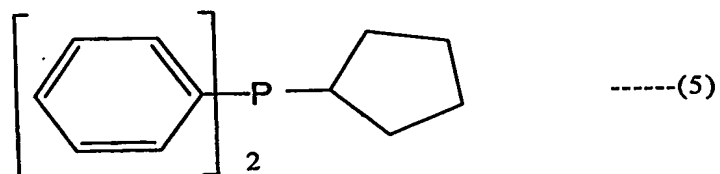
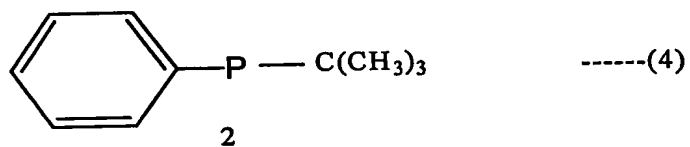
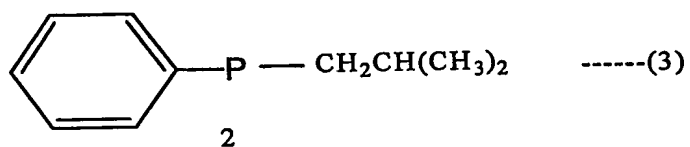
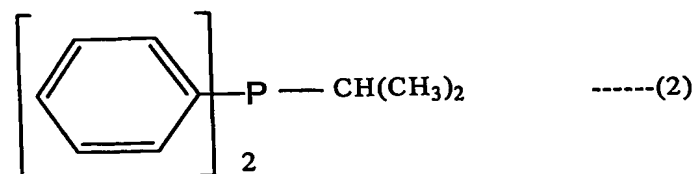
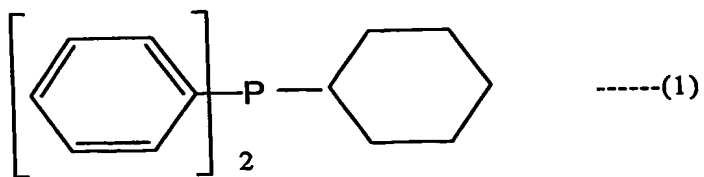
図面の簡単な説明

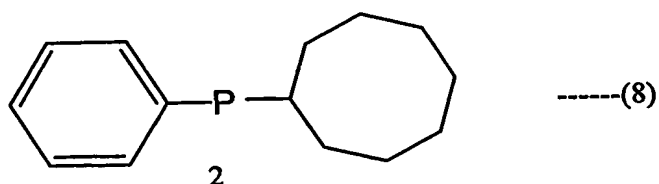
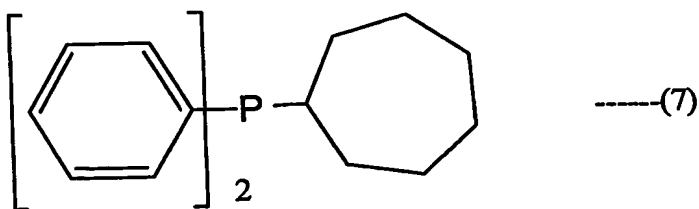
図1は、本発明の結晶性1, 2-ポリブタジエンを得るための好ましい製造方法を示すフローチャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の触媒に使用される(A)コバルト塩は、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトや、オクチル酸コバルト、パーサチック酸コバルト、ナフテン酸コバルトなどの有機酸コバルト塩などであり、ハロゲン原子を含有しない点からは、オクチル酸コバルト、パーサチック酸コバルト、ナフテン酸コバルトなどの有機酸コバルト塩が好ましい。また、これらの中で、有機溶剤に対する溶解性の高い点からは、オクチル酸コバルト、パーサチック酸コバルト、ナフテン酸コバルトが好ましい。

また、上記(B1)炭素数3以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数5以上の脂環族基を1つと芳香族基を2つ有するホスフィン化合物としては、例えば、式(1)に示すジフェニルシクロヘキシルホスフィン、式(2)に示すジフェニルイソプロピルホスフィン、式(3)に示すジフェニルイソブチルホスフィン、式(4)に示すジフェニルtert-ブチルホスフィン、式(5)に示すジフェニルシクロペンチルホスフィン、式(6)に示すジフェニル(4-メチルシクロヘキシル)ホスフィン、式(7)に示すジフェニルシクロヘプチルホスフィン、式(8)に示すジフェニルシクロオクチルホスフィンなどの、炭素数3以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数5以上の脂環族基を一つとフェニル基などの芳香族基を二つ有するホスフィン化合物が好ましく用いられる。





- この (A) コバルト塩、(B 1) 炭素数 3 以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数 5 以上の脂環族基を 1 つとおよび芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物、および (C) 有機アルミニウム化合物からなる触媒系を用いるに際しては、(A) ~ (C) 成分の混合系を使用してもよいが、好ましくは (A) 成分と (B 1) 成分とからなるコバルト塩のホスフィン錯体に (C) 成分を併用することが好ましい。(A) 成分と (B 1) 成分からなるコバルト塩のホスフィン錯体成分の使用に際しては、あらかじめ合成したものを使用してもよいし、あるいは、重合系中で (A) コバルト塩と (B 1) 炭素数 3 以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数 5 以上の脂環族基を 1 つおよび芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物を接触させる方法でもよい。

- 好ましい (A) コバルト塩、および (B 1) 炭素数 3 以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数 5 以上の脂環族基を 1 つと芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物、からなるコバルト塩のホスフィン錯体の具体例としては、コバルトビス (ジフェニルシクロヘキシルホスフィン) ジクロライド、コバルトビス (ジフェニルシクロヘキシルホスフィン) ジプロマイド、コバルトビス (ジフェニルイソプロピルホスフィン) ジクロライド、

- コバルトビス (ジフェニルイソプロピルホスフィン) ジプロマイド、コバルトビス (ジフェニルイソブチルホスフィン) ジクロライド、コバルトビス (ジフェニルイソブチルホスフィン) ジプロマイド、コバルトビス (ジフェニル α -ブチルホスフィン) ジクロライド、コバルトビス (ジフェニル α -ブチルホスフィン) ジプロマイドなどが挙げられ、好ましくはコバルトビス (ジフェニルシクロヘキシルホスフィン) ジクロライド、コバルトビス (ジフェニルシクロヘキシルホスフィン) ジプロマイドである。

さらに、本発明に用いられる (C) 有機アルミニウム化合物としては、メチルアルミノキサン、またはトリアルキルアルミニウムと水を接触してなる化合物が挙げられる。

- このうち、メチルアルミノキサンは、あらかじめ合成したものを使用してもよい、あるいは、重合系中で合成したものでもよい。

また、上記トリアルキルアルミニウムは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどであり、水はトリアルキルアルミニウムのアルミニウム原子に対するモル比で、0.2~1.0、好ましくは0.3~0.75の量を使用する。

- トリアルキルアルミニウムと水の接触方法は、トリアルキルアルミニウムの不活性有機溶媒溶液に対して、水を蒸気、液体、および、固体 (氷) のいずれの状態で接触させてもよい。また、不活性有機溶媒への溶解状態、分散状態、あるいは、乳化状態として、もしくは、不活性ガス中に存在するガス状態、ミスト状態として接触させてもよい。

- 本発明の製造方法1で使用される触媒において、(A) コバルト塩と (B1) ホスフィン化合物の使用割合は、(A) コバルト塩1モルに対し、(B1) ホスフィン化合物が好ましくは1~5モルである。

また、(A) ~ (B1) 成分からなるコバルト塩のホスフィン錯体の使用量は、1, 3

- ーブタジエンと該ホスフィン錯体中のコバルト原子のモル比（1，3ーブタジエン／Co）で5，000～150，000、好ましくは10，000～100，000の範囲である。1，3ーブタジエン／Co（モル比）が、5，000未満では得られる重合体の機械的強度が劣り、一方150，000を超えると重合活性が低下する。
- 5 さらに、（C）成分（有機アルミニウム化合物）の使用量は、1，3ーブタジエンと（C）成分中のアルミニウム原子のモル比（1，3ーブタジエン／Al）で500～4，000、好ましくは800～2，000の範囲である。1，3ーブタジエン／Al（モル比）が、500未満では経済的に不利であり、一方4，000を超えると重合活性が低下する。なお、（A）～（B1）成分からなるコバルト塩のホスフィン錯体のコバルト原子に
- 10 対する（C）成分のアルミニウム原子の比（Al／Co）としては、通常、5～300、好ましくは7.5～100程度である。Al／Co（原子比）が、5未満では重合活性が低下し、一方300を超えると経済的に不利である。

- 本発明の製造方法1で使用される触媒は、触媒成分を任意の順序で、不活性有機溶媒中で混合されることによって調製される。好ましくは、図1に示すように、不活性有機
- 15 溶媒中で、（A）コバルト塩と（B1）ホスフィン化合物とを反応させて、コバルト塩のホスフィン錯体を形成させたのち、これに（C）成分を加えて、本発明の触媒とし、この触媒を用いて、1，3ーブタジエンを炭化水素溶媒中で重合することにより、結晶性の1，2ーポリブタジエンを得る。

- また、（A）成分のコバルト塩の使用量は、1，3ージエン類とコバルト原子のモル比（1，3ージエン類／Co）で5，000～200，000、好ましくは10，000～150，000の範囲である。1，3ージエン類／Co（モル比）が、5，000未満では得られる重合体の機械的強度が劣り、一方200，000を超えると重合活性が低下する。
- 20

- さらに、(C)成分(アルミノキサン)の使用量は、1,3-ジエン類と(C)成分中のアルミニウム原子のモル比(1,3-ジエン類/A1)で500~4,000、好ましく1000~3,000の範囲である。1,3-ジエン類/A1(モル比)が、500未満では経済的に不利であり、一方4,000を超えると重合活性が低下する。なお、
- 5 (A)成分のコバルト原子に対する(C)成分のアルミニウム原子の比(A1/Co)としては、通常、5~300、好ましくは7.5~100程度である。A1/Co(原子比)が、5未満では重合活性が低下し、一方300を超えると経済的に不利である。

- 上記本発明の製造方法1~2の触媒調製に用いられる不活性有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ブタン、ブテン、ペンタン、
- 10 ペンテン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素、および、これらの混合物を使用することができる。

- なお、触媒調製に用いられる不活性有機溶媒としては、重合溶媒と同じ溶媒を使用する
- 15 ることも好ましい。

また、触媒は、これを本発明の1,3-ブタジエンに接触させる前にあらかじめ各成分を混合して調製しておいてもよく、また、重合反応器中で共役ジエンの存在下で各成分を混合して調製することもできる。

- 本発明では、1,3-ブタジエンを、(A)、(B1)、および(C)成分を主成分とする触媒系を用い、炭化水素溶媒中で重合することにより、5%~40%の結晶化度を有
- 20 する1,2-ポリブタジエンを製造することができる。

なお、本発明では、1,3-ブタジエン以外の共役ジエンを10重量%程度以下併用

- することもできる。本発明で用いられる1,3-ブタジエン以外の共役ジエンとしては、
- 4-アルキル置換-1,3-ブタジエン、2-アルキル置換-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。このうち、4-アルキル置換-1,3-ブタジエンとしては、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-オクタジエン、
- 5 1,3-ノナジエン、1,3-デカジエンなどが挙げられる。また、2-アルキル置換-1,3-ブタジエンの代表的なものは、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-プロピル-1,3-ブタジエン、2-イソプロピル-1,3-ブタジエン、2-ブチル-1,3-ブタジエン、2-イソブチル-1,3-ブタジエン、2-アミル-1,3-ブタジエン、2-イソアミル-1,3-ブタジエン、2-ヘキシル-1,3-ブタジエン、2-シクロヘキシル-1,3-ブタジエン、2-イソヘキシル-1,3-ブタジエン、2-ヘプチル-1,3-ブタジエン、2-イソヘプチル-1,3-ブタジエン、2-オクチル-1,3-ブタジエン、2-イソオクチル-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンのなかで、1,3-ブタジエンと混合して用いられる好ましい共役ジエンとしては、イソプレン、1,
- 10 3-ペンタジエンが挙げられる。

重合溶媒として用いられる炭化水素溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ブタン、ブテン、ペンタン、ペンテン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、ク

20 ロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素、および、これらの混合物が挙げられる。好ましくは、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、塩化メチレンなどが挙げられる。さらに好ましくは、非ハロゲン系という点から、

シクロヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの非ハロゲン系炭化水素溶媒である。

重合温度は、通常、 -20°C ～ $+120^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは、 $+10^{\circ}\text{C}$ ～ $+90^{\circ}\text{C}$ である。重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、溶媒中の単量体濃度は、通常、5～80重量%、好ましくは、8～40重量%である。

- 5 また、重合体を製造するためには、本発明の触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水、あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすよう配慮が必要である。

- 重合反応が所望の段階まで進行したら、反応混合物をアルコールなどの重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで、通常の方法に従って生
10 成した重合体を分離、洗浄、乾燥して目的の1，2-ポリブタジエンを得ることができる。

本発明の製造方法によって得られる1，2-ポリブタジエンは、ビニル結合含量が85%以上、好ましくは90%以上である。

- また、本発明によって得られる1，2-ポリブタジエンの結晶化度は、好ましくは5
15 ～40%、さらに好ましくは10～35%である。5%未満では、機械的強度が劣り、一方、40%を超えると、加工性が劣る。結晶化度は、重合温度などにより調整することができる。

- さらに、本発明で得られる1，2-ポリブタジエンの分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、10万～60万である。10万未満では、強度的性質に劣り、
20 一方、60万を超えると加工性が劣るようになる。分子量は、アルミニウム原子/コバルト原子の比率により調整することができる。

このようにして得られる本発明の1，2-ポリブタジエン中のハロゲン原子含有量は、

環境問題の点から、低ハロゲンであることが好ましく、200ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下、特に好ましくは50ppm以下である。200ppmを超えると、焼却時における環境ホルモン該当物質の発生量が増加することがある。

- ここで、得られる重合体のハロゲン原子含有量は、用いられる触媒系、特に(B1)
- 5 成分あるいは(B)成分において非ハロゲン系のコバルト塩を用いるとともに、触媒調製用溶媒や重合溶媒として上記非ハロゲン系の炭化水素溶媒を用いることにより、容易に200ppm以下とすることができる。

- 本発明により得られる結晶性1, 2-ポリブタジエンは、単独で、または、他の合成樹脂、合成ゴム、もしくは、天然ゴムとブレンドし原料樹脂、もしくは、原料ゴムとして配合して、さらに必要ならば、プロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの
- 10 充填剤、加硫剤、および、加硫促進剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えてゴム組成物として加硫することにより、機械的特性および耐摩耗性が要求される用途、例えば、タイヤ、ホース、ベルト、スポンジ、履物素材、シート、フィルム、チューブ、包装材、樹脂改質剤、感光性材料、その他の各種工業用品に用いることができる。

15

実施例

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部、および、%は特に断らない限り、重量基準である。

- 20 また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。

1, 2-ポリブタジエンのビニル結合含量(1, 2-結合含量)は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

1, 2-ポリブタジエンの結晶化度は、結晶化度0%の1, 2-ポリブタジエンの密度を0.889 g/cm³、結晶化度100%の1, 2-ポリブタジエンの密度を0.963 g/cm³として、水中置換法により測定した密度から換算した。

重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、40℃、テトラヒドロフランを溶媒として測定した。

ハロゲン原子の含有量は、蛍光X線測定 (FP法) により求めた。

メルトフローインデックス (MI) は、メルトフローインデックスサーにより、温度150℃、荷重2.16キログラムの条件で10分間に相当する時間に流出した樹脂量 (g) を示した。

10 実施例1

コバルトビス (ジフェニルシクロヘキシルホスフィン) ジクロライド溶液の調製:

乾燥窒素雰囲気中で、300ml 耐圧ビンに、無水塩化コバルト2.2g、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン8.0g、塩化メチレン125gを加え、35℃の恒温水槽中で4時間攪拌した後、沈殿を分離し、コバルトビス (ジフェニルシクロヘキシルホスフィン) ジクロライドの8%塩化メチレン溶液を得た。この溶液を、塩化メチレンで希釈し、0.4%溶液として使用した。

1, 3-ブタジエンの重合:

乾燥窒素雰囲気中で、300ml 耐圧ビンに、1, 3-ブタジエン (BD) 25g、シクロヘキサン125gを入れ、得られたコバルトビス (ジフェニルシクロヘキシルホスフィン) ジクロライド0.4%溶液、メチルアルミノキサン1% (Al原子として) トルエン溶液を、それぞれ、BD/Co (モル比) = 30,000、Al/Co (原子比) = 20になるように加え、50℃の恒温水槽中で120分間重合した。

反応停止は、停止剤として少量のエタノールを加えることによって行った。

次いで、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを重合体100部に対して0.3部加え、ホットプレート上で加熱し、溶媒を除去することで、重合体を得、収量から重合転化率を求めた。また、重合体中のハロゲン含有量を測定した。結果を表1に示す。

5 実施例2～7

実施例1と同様の手法を用いて、表1に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によりコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製し、BD/C_o比およびAl/C_o比を、表1に示す条件として1, 3-ブタジエンの重合を行った。結果を表1に示す。

比較例1～4

- 10 実施例1と同様の手法を用いて、表1に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によりコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製し、BD/C_o比およびAl/C_o比を、表1に示す条件として1, 3-ブタジエンの重合を行った。結果を表2に示す。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
重合溶媒	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン
溶媒/1,3-ブタジエン(重量比)	5	5	5	5	5	5	5
コバルト塩	塩化コバルト	塩化コバルト	塩化コバルト	臭化コバルト	塩化コバルト	塩化コバルト	塩化コバルト
ホスフィン化合物	ジフェニルシクロヘキシルホスフィン	ジフェニルシクロヘキシルホスフィン	ジフェニルシクロヘキシルホスフィン	ジフェニルシクロヘキシルホスフィン	ジフェニルイソプロピルホスフィン	ジフェニルイソブチルホスフィン	ジフェニルセブチルホスフィン
重合温度	50°C	50°C	50°C	50°C	50°C	50°C	50°C
重合時間	120分	120分	120分	120分	120分	120分	120分
BD/Co(モル比)	30,000	45,000	60,000	90,000	45,000	60,000	60,000
Al/Co(原子比)	20	30	40	60	30	40	40
重合転化率	82%	80%	80%	81%	81%	82%	78%
溶液状態	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
ビニル結合含量	95%	95%	95%	94%	94%	91%	92%
結晶化度	37%	37%	37%	36%	36%	34%	34%
重量平均分子量	15万	17万	23万	14万	16万	18万	17万
ハロゲン含有量	45ppm	36ppm	27ppm	40ppm	35ppm	28ppm	30ppm

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合溶媒	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン	シクロヘキサン
溶媒/1,3-ブタジエン(重量比)	5	5	5	5
コバルト塩	塩化コバルト	塩化コバルト	臭化コバルト	臭化コバルト
ホスフィン化合物	トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン	トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン
重合温度	50℃	30℃	50℃	30℃
重合時間	120分	180分	120分	180分
BD/Co(モル比)	60,000	60,000	90,000	90,000
Al/Co(原子比)	40	40	60	60
重合転化率	80%	78%	81%	79%
溶液状態	均一	析出	均一	析出
ビニル結合含量	92%	94%	92%	94%
結晶化度	25%	35%	24%	35%
重量平均分子量	19万	22万	21万	25万
ハロゲン含有量	28ppm	28ppm	39ppm	42ppm

表 1～2 から明らかなように、実施例 1～7 では、50℃の重合温度において、高い結晶化度の重合体を得ることができるが、比較例 1～4 においては、同等の結晶化度を得るためには、重合温度を 30℃まで低下させなければならないことが分かる。このため、実施例 1～7 では重合時間が短くてすむが、比較例 2, 4 では、重合時間が長く、実用上、問題がある。

実施例 8

ホスフィン錯体溶液の調製：

実施例 1 と同様の手法を用いて、表 3 に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によ

リコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製した。

1, 3-ブタジエンの重合：

乾燥窒素雰囲気中で、300ml耐圧ビンに、1, 3-ブタジエン (BD) 25 g、
 塩化メチレン 250 g を入れ、系中の水分が、水/A1 (モル比) = 0.7 となるよう
 5 に調整し、10℃に冷却した状態で、トリイソブチルアルミニウム8%塩化メチレン溶
 液を、BD/Co (モル比) = 20,000、A1/Co (原子比) = 20 となるよう
 に加え、よく攪拌し、次いで、得られたコバルト塩のホスフィン錯体溶液を、BD/C
 o (モル比) = 20,000 となるように加えた後、すみやかに20℃の恒温水槽に入
 れ、60分間重合した。

10 反応停止は、停止剤として少量のエタノールを加えることによって行った。次いで、
 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを重合体100部に対して0.3部加え、ホ
 ットプレート上で加熱し、溶媒を除去することで、重合体を得、収量から重合転化率を
 求めた。結果を表3に示す。

比較例5～7

15 実施例8と同様の手法を用いて、表2に示すコバルト塩およびホスフィン化合物によ
 りコバルト塩のホスフィン錯体溶液を調製し、BD/Co比およびA1/Co比を、表
 3に示す条件として1, 3-ブタジエンの重合を行った。結果を表3に示す。

表 3

	実施例8	比較例5	比較例6	比較例7
重合溶媒	塩化メレン	塩化メレン	塩化メレン	塩化メレン
溶媒/1,3-ブタジエン (重量比)	10	10	10	10
コバルト塩	臭化コバルト	臭化コバルト	臭化コバルト	臭化コバルト
ホスフィン化合物	ジフェニルシクロヘキシル ホスフィン	トリス(3,5-ジメチルフェニル) ホスフィン	トリス(3,5-ジメチルフェニル) ホスフィン	トリス(3,5-ジメチル -4-メトキシフェニル) ホスフィン
重合温度	20°C	20°C	-5°C	20°C
重合時間	60分	60分	90分	60分
BD/Co(モル比)	20,000	20,000	15,000	20,000
Al/Co(原子比)	20	20	15	20
重合転化率	86%	81%	83%	84%
溶液状態	均一	均一	析出	均一
ビニル結合含量	95%	92%	95%	93%
結晶化度	38%	29%	37%	30%
重量平均分子量	16万	17万	18万	16万
ハロゲン含有量	351ppm	387ppm	524ppm	483ppm

- 表 3 から明らかなように、実施例 8 において 20°C の重合温度で高い結晶化度の重合体が得られているが、比較例 5、7 では、20°C の重合温度では、低い結晶化度の重合体となることが分かる。一方、比較例 6 においては、同等の結晶化度を得るためには、
- 5 重合温度を -5°C まで低下させなければならないことが分かる。このため、実施例 8 では重合時間が短くてすむが、比較例 6 では、重合時間が長く実用上問題が残る。

以上のように、特公昭 44-32425 公報、特開平 1-249788 公報、および

- 特開平8-59733公報の記載より類推できる方法、すなわち、ホスフィン化合物として芳香族基を3つ有するホスフィン化合物を使用した場合には、同等の重合条件下では、より低い結晶化度となり、同程度の結晶化度の重合体を得ようとするれば、重合温度を低いものとしなければならず、析出を防止するための溶媒使用量の増大、および発熱
- 5 反応である1, 2-ポリブタジエンの製造には、重合反応器に、より高い冷却能力が必要とされるなど、エネルギーの損失が大きくなるため、工業的に不利益であることは明白である。

産業上の利用可能性

- 10 本発明により得られる結晶性1, 2-ポリブタジエンは、単独で、または、他の合成樹脂、合成ゴム、もしくは、天然ゴムとブレンドし原料樹脂、もしくは、原料ゴムとして配合して、さらに必要ならば、プロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤、および、加硫促進剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えてゴム組成物として加硫することにより、機械的特性および耐摩耗性が要求される用途、例えば、
- 15 イヤ、ホース、ベルト、スポンジ、履物素材、シート、フィルム、チューブ、包装材、樹脂改質剤、感光性材料、その他の各種工業用品に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) コバルト塩、(B 1) 炭素数 3 以上の分岐を有する脂肪族基または炭素数 5 以上の脂環族基を 1 つと芳香族基を 2 つ有するホスフィン化合物、および (C) 有機アルミニウム化合物、を含有する触媒系を使用して、1, 3-ブタジエンを炭化水素溶媒中で重合することを特徴とする結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
2. 触媒系が、(A) 成分と (B 1) 成分を混合して得られるコバルト塩のホスフィン錯体、および (C) 成分、を含有する請求項 1 記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
- 10 3. (A) 成分が塩化コバルト、臭化コバルト、オクチル酸コバルト、パーサチック酸コバルトおよびナフテン酸コバルトの群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
4. (B 1) 成分がジフェニルシクロヘキシルホスフィンである請求項 1 または 2 記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
- 15 5. (A) 成分 1 モルに対する (B 1) 成分の使用割合が 1～5 モルである請求項 1～4 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
6. (C) 成分の使用量が、1, 3-ブタジエンと (C) 成分中のアルミニウム原子のモル比 (1, 3-ブタジエン/A 1) で 500～4,000 の範囲である請求項 1～5 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
- 20 7. 炭化水素溶媒がシクロヘキサンおよび/または塩化メチレンである請求項 1～7 いずれかに記載の結晶性 1, 2-ポリブタジエンの製造方法。
8. 重合温度が -20°C ～ $+120^{\circ}\text{C}$ である請求項 1～7 いずれかに記載の結晶性

1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

9. 得られる1, 2-ポリブタジエンの結晶化度が5～40%である請求項1～8い

ずれかに記載の結晶性1, 2-ポリブタジエンの製造方法。

- 10. (削除)
- 5 11. (削除)
- 12. (削除)
- 13. (削除)
- 14. (削除)
- 15. (削除)
- 10 16. (削除)
- 17. (削除)
- 18. (削除)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

521, 281
PCT/JP2003/009181



21 JAN 2005

Applicant's or agent's file reference F-1006	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP2003/009181	International filing date (day/month/year) 18 July 2003 (18.07.2003)	Priority date (day/month/year) 22 July 2002 (22.07.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 4/70, 36/06		
Applicant JSR CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>20</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 December 2003 (08.12.2003)	Date of completion of this report 23 August 2004 (23.08.2004)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP2003/009181

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages 1-18, filed with the letter of 12 April 2004 (12.04.2004)
- ☒ the claims:
 pages 1-9, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
 These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☒ the description, pages 19-24
- ☒ the claims, Nos. 10-18
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/ 03/09181

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 1-9

The invention that is set forth in claims 1-9 is not disclosed or suggested in any of the documents that are cited in the international search report; therefore, it is novel and involves an inventive step.